

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET**

IVONA GOLUB

**POLI(VINIL-KLORID) KAO MATERIJAL ZA SVAKODNEVNU
UPOTREBU**

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

**POLI(VINIL-KLORID) KAO MATERIJAL ZA SVAKODNEVNU
UPOTREBU**

KANDIDAT:

Ivona Golub

MENTOR:

doc. dr. sc. Anita Ptiček Siročić

VARAŽDIN, 2017.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

POLI(VINIL-KLORID) KAO MATERIJAL ZA SVAKODNEVNU UPOTREBU

(naslov završnog rada)

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom doc. dr. sc. Anite Ptiček Siročić.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 26. 6. 2017.

Ivona Golub

(Ime i prezime)

00148575795

(OIB)

Ivona Golub

(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Polimeri su tvari nastale procesom polimerizacije monomera u makromolekule visokih molekulskih masa, koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do nekoliko milijuna. Postoje prirodni (biopolimeri) i sintetski polimeri, biopolimeri nastaju biosintezom u živim organizmima dok sintetski polimeri nastaju sintezom niskomolekulskih tvari pri čemu nastaju makromolekule. Polimeri kao i polimerni materijali primjenjuju se u raznim područjima od poljoprivrede, industrije, građevine, automobilske industrije, medicine, kemijske industrije pa do upotrebe kod pakiranja hrane i ostalih proizvoda kao ambalažni materijali. Na područje primjene polimera i polimernih materijala utječu svojstva polimera. Potrošnja polimera svake godine raste pa se zbog toga današnje doba naziva i polimerno doba.

Poli(vinil-klorid), PVC jedan je od široko primjenjivanih sintetskih polimera, upravo zbog velikih mogućnosti miješanja s aditivima koji mu mijenjaju i poboljšavaju svojstva. Koristi se u građevinarstvu za izradu prozorskih okvira, vrata, roleta, podnih i zidnih obloga, u elektroindustriji za izolaciju električnih kabela, u proizvodnji ambalažnih folija, boca, posuda te u mnogim drugim područjima. PVC se dobiva polimerizacijom monomera vinil klorida (VC) slobodno-radikalnim procesima u suspenziji, emulziji ili u masi. Gospodarenje otpadnim PVC-om u Hrvatskoj se provodi prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom.

Ključne riječi: *polimeri, polimerizacija, poli(vinil-klorid), ambalaža, recikliranje*

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Polimeri i polimerni materijali	2
2.2. Procesi dobivanja polimera	6
2.3. Ambalažni polimerni materijali	9
2.4. Metode zbrinjavanja ambalažnog polimernog otpada	12
2.4.1. Recikliranje ambalažnog polimernog otpada.....	14
3. POLI(VINIL-KLORID), PVC	17
3.1. Postupci dobivanja i svojstva PVC-a	17
3.2. Namjena PVC-a	20
3.3. Recikliranje PVC-a i zakonska regulativa	23
4. ZAKLJUČAK.....	27
5. LITERATURA	28
6. POPIS SLIKA	31
7. POPIS TABLICA.....	32

1. UVOD

Polimeri su visokomolekulski spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kemijskim (kovalentnim) vezama. Obično sadrže aditive za poboljšanje određenih svojstava kao što su punila, pigmenti, stabilizatori, antioksidansi, usporivači gorenja. Primjena polimera u svakodnevnom životu danas je vrlo široka i nezamjenjiva, a njihova je upotreba iznimno utjecala na kvalitetu i standard življenja. Osim u direktnoj primjeni, polimerni materijali često se upotrebljavaju kao sekundarni materijali, koji su omogućili razvoj raznih industrijskih grana i tehnologija.

Poli(vinil-klorid), PVC pripadnik je skupine sintetskih polimera vrlo široke primjene. Čisti PVC nije izrazito stabilan, ali dodavanjem raznih aditiva mogu mu se poboljšati fizikalna i kemijska svojstva. Jedan je od rijetkih materijala s velikim mogućnostima modifikacije što ga čini i veoma potrebnim u današnjem svijetu. Industrijska proizvodnja PVC-a započela je 1930-ih godina, a masovna proizvodnja i korištenje proširilo se 1950-ih i 1960-ih godina. Životni vijek PVC materijala može biti kratkotrajan (kod PVC ambalaže mjeri se u danima ili tjednima) ili dugotrajan (podne obloge od PVC-a mogu se prosječno koristiti oko 10 godina).

Zbog sveprisutnosti polimera, s vremenom se pojavio problem njihovog zbrinjavanja, koji teže rješavaju zemlje u razvoju i post tranziciji. Metode zbrinjavanja otpadnih polimera kao i ostalog otpada potrebno je strogo regulirati i pronaći način za financiranje izgradnje modernijih sustava gospodarenja otpadom, kako bi se prvenstveno zaštitio okoliš, ali i zdravlje ljudi. Metode sortiranja, recikliranja i posebice prevencije stvaranja otpada pokazale su se uspješnima, ako za njihovo provođenje postoji zainteresiranost zajednice.

Cilj ovog rada bio je opisati postupke dobivanja, svojstva te primjenu polimera poli(vinil-klorida) u raznim područjima ljudskih djelatnosti te mogućnosti njegovog zbrinjavanja.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri i polimerni materijali

Makromolekule su kemijski spojevi vrlo velikih relativnih molekulskih masa koje mogu biti u rasponu od nekoliko tisuća pa sve do milijun. Kada se makromolekula sastoji od istovrsnih ponavljanih jedinica, mera, tada se takva molekula naziva polimer. Naziv *polimer* grčkog je podrijetla, nastao od dvije riječi, „poli“, grč. što znači mnogo i „meros“, grč. što znači dio, a prvi put ga je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve koji imaju jednaki sastav, a razlikuju se veličinom molekulske mase. Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju sve sintetske i prirodne makromolekule, kao i njihove modifikacije vezane kovalentnim vezama [1].

Polimerni lanac obično se prikazuje tako da su ponavljane jedinice projicirane kao kolinearne sekvence, npr. u polietilenu:



Iz takvog prikaza ne može se vidjeti najznačajnija strukturna karakteristika polimernog lanca, tj. njegova sposobnost da poprimi veliki broj konformacija od kojih su granični oblici apsolutno fleksibilan lanac, koji teži postati zbijeno klupko i kruti lanac, potpuno ispružen u prostoru. Stoga je potrebno, u svrhu karakterizacije fleksibilnih polimera, definirati prosječne dimenzije molekula što se radi statističkim metodama. Pri tome se za računanje uzimaju sve konfiguracije jedne molekule u nekom vremenskom razdoblju ili se skup molekula promatra u određenom trenutku. Prosječne dimenzije koje se koriste za opisivanje prostornog razvoja fleksibilne polimerne molekule jesu:

- prosječna udaljenost krajeva lanca
- prosječni radijus vrtnje [2].

Postoji nekoliko podjela polimernih materijala [3]:

1. prema podrijetlu:

- a) prirodni (polisaharidi kao celuloza, škrob, alginati; bjelančevine kao keratin, fibroin, kolagen, kazein, kaučuk (slika 1), polinukleotidi)



a)

b)

c)

d)

Slika 1. Prirodni polimeri: a) celuloza [4]; b) škrob [5]; c) kazein [6]; d) kaučuk [7]

- b) sintetski (nastaju procesima polimerizacije i u manjoj mjeri kemijskim modifikacijama prirodnih polimera)

2. *prema sastavu:*

- a) organski (sadrže uglavnom ugljik, zatim vodik, kisik i dušik)
- b) anorganski (ne sadrže ugljik, temeljni lanci i bočne skupine su anorganske)
- c) organsko-anorganski (sadrže anorganske elemente u temeljnom lancu ili bočnim skupinama)

3. *prema strukturi makromolekula:*

- a) prema vrsti ponavljanih jedinica:
 - homopolimeri (sadrže samo jednu vrstu ponavljanih jedinica)
 - kopolimeri (sadrže dvije ili više ponavljanih jedinica: blok, alternirajući, statistički i graft kopolimeri)
- b) prema obliku makromolekule:
 - linearni, razgranati (zvjezdaste, dendrimeri), umreženi

4. *prema svojstvima:*

- a) poliplasti (plastomeri, duromeri)
- b) elastomeri
- c) termoplastični elastomeri

5. *prema području primjene:*

- a) plastika
- b) guma
- c) vlakna
- d) premazi, ljepila, funkcionalni polimeri itd.— linearne, razgranate (zvjezdaste, dendrimeri), umreženi

6. *prema načinu prerade* [8]:

- a) *Termoplastični polimeri* (npr. polietilen, poli(vinil-klorid), polistiren, polipropilen) imaju linearnu strukturu makromolekule te pri zagrijavanju omekšaju, tako da se mogu prerađivati i oblikovati, a nakon hlađenja ponovo očvrstnu. Taj postupak može se ponoviti više puta. Međutim, ukoliko se prekorači određena temperatura, dolazi do nepoželjnih kemijskih reakcija, a time i do znatnih promjena svojstava polimera. Termoplastični polimeri imaju malu toplinsku postojanost i malu tvrdoću, a neki od njih relativno malu otpornost na djelovanje kemikalija, posebno kiselina.
- b) *Termostabilni polimeri* (npr. epoksidi, fenolformaldehidi, poliesteri) imaju umreženu strukturu makromolekule. Nakon zagrijavanja i hlađenja nepovratno očvrstnu u netaljiv i netopiv polimer, a ta svojstva su posljedica kemijskih reakcija umreženja koje nastaje kod zagrijavanja. Imaju veću čvrstoću, tvrdoću i bolju toplinsku postojanost nego termoplastični polimeri, a otporni su prema kemikalijama.

Polimerni materijali

Polimeri se nikada ne upotrebljavaju kao čisti polimeri, već im se dodaju različiti dodaci, odnosno aditivi. Dodaci bitno smanjuju cijenu gotovog proizvoda i štite polimer od raznih štetnih utjecaja, a ponekad poboljšavaju jedno ili više njegovih svojstava. Koji će se aditivi koristiti ovisi o njihovoj vrsti i o vrsti polimera kojem se dodaju, o procesu homogenizacije, te mjestu i načinu primjene gotovog proizvoda.

Najvažniji dodaci su:

- a) *Plastifikatori ili omekšavala*. Dodaju se uglavnom plastomerima, a rjeđe elastomerima, za poboljšanje njihove elastičnosti te za povećanje tečenja taljevine. Plastifikatori smanjuju čvrstoću, utječu na postojanost oblika, te povećavaju toplinsku postojanost i otpornost na djelovanje otapala, smanjuju staklište polimera i viskoznost taline.
- b) *Sredstva za umrežavanje i inicijatori*. Umreživači su organski spojevi koji čine poprečna premoštenja između linearnih makromolekula, inicijatori ili katalizatori

ubrzavaju početnu reakciju i povećavaju ukupnu brzinu reakcije polimerizacije ili umreženja dok aktivatori aktiviraju djelovanje inicijatora i/ili umreživača.

c) *Punila i ojačala*. Punila su fino dispergirani, praškasti ili kuglasti dodaci te vrlo kratka vlakna što se dodaju polimerima u količini i do 50 %. Poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost. Ojačala se ugrađuju u polimernu osnovu u manjoj količini (5-25 %) i značajno povećavaju čvrstoću polimernih materijala. U obliku su kratkih i duljih vlakana (staklena, ugljična, grafitna, aluminijska, viskozna vlakna (slika 2)).



a)

b)

c)

Slika 2. Anorganska vlakna a) staklena [9]; b) ugljična [10]; c) aluminijska [11]

d) *Bojila*. Prirodna boja i transparentnost polimera varira u velikom rasponu, od prozirnih amorfnih, preko neprozirnih, bijelih i kristalnih, jantarno-žutih, do tamno obojenih. Bojila su topljiva u organskim otapalima, mješljiva su s polimerima i imaju široku paletu nijansi. Koriste se i organski i anorganski pigmenti.

e) *Antistatici*. Dodaju se polimernim materijalima s ciljem povećanja električne vodljivosti površine te na taj način sprečavaju nastanak elektrostatičkog naboja. Mogu biti unutrašnji (homogeniziraju s polimernim materijalom u koncentraciji 0,1-1 %) i vanjski (u površinskom sloju). Najčešći antistatik je voda koja se apsorbira na površini i s onečišćenjem stvara vodljiv površinski film.

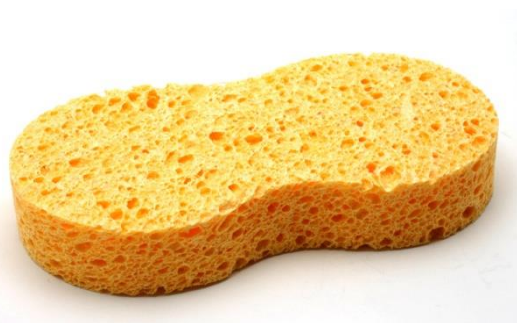
f) *Dodaci za smanjenje gorivosti*. Polimerni materijali su organske tvari pa su na povišenim temperaturama, posebno na višim od 400 °C, podložni nagloj razgradnji. Nastali tekući ili plinoviti produkti vrlo su zapaljivi. Dodaci za smanjenje gorivosti

ugrađuju se u polimerni materijal miješanjem u talini, kopolimerizacijom ili naknadnom obradom površine.

g) *Pjenila*. Upotrebljavaju se u proizvodnji pjenastog (ekspandiranog) polimernog materijala odnosno takvog koji je šupljikave, ćelijaste (celularne) strukture. Pjenila zagrijavanjem unutar polimerne osnove stvaraju mjehuriće plina, koji iz nje izlaze i tako nastaje otvoreni tip ćelija, ili pak mjehurić ostaje zarobljen u stvrdnutom polimeru (zatvoreni tip). Na taj se način dobivaju stiropor (slika 3) i spužve [1].



a)



b)

Slika 3. Pjenila a) stiropor [12]; b) spužva [13]

2.2. Procesi dobivanja polimera

Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama tvore makromolekule, tj. molekule polimera. Broj ponavljanih jedinica u polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije, DP (eng. „degree of polymerisation“). Umnožak stupnja polimerizacije i molekulne mase ponavljane jedinice, M_0 jednak je molekulskoj masi polimerne molekule M_n :

$$M_n = DP \times M_0 \quad (2)$$

Polimeri s većim stupnjem polimerizacije i molekulskim masama većim od 10000 otapaju se uz prethodno bubrenje i stvaraju čvrste filmove ili vlakna.

Reakcije polimerizacije dijele se obzirom na:

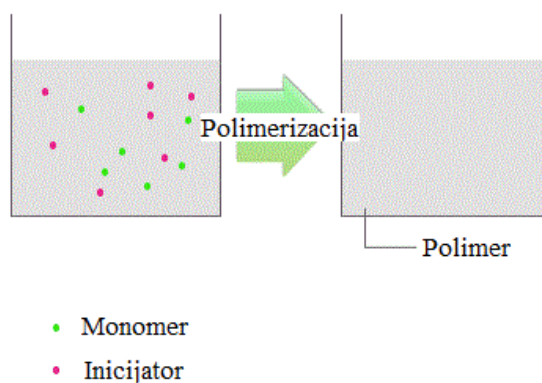
- mehanizam rasta lanca

- medij polimerizacije
- *Mehanizam rasta lanca:*
 - a) *lančane polimerizacije* (radikalske) kod kojih se događa lančasti rast polimernog lanca. Faze lančane polimerizacije su:
 - I. inicijacija – inicijator (katalizator) se pod utjecajem temperature lako i brzo razlaže na radikale [14]
 - II. propagacija – faza rasta lanca kada se monomeri vežu jedan na drugog gdje se međusobno povezuju prethodno nastali slobodni radikali; počinje proces polimerizacije
 - III. terminacija – završetak polimerizacije; više nema prisutnih monomera
 - b) *stupnjevite polimerizacije* (kondenzacijske) gdje se odvija stupnjeviti rast polimernog lanca, izdvajanje vode, amonijaka i dr.
 - monomer + monomer → dimer
 - dimer + monomer → trimer
 - dimer + dimer → tetramer
 - trimer + monomer → tetramer itd. [15]

- *Medij polimerizacije*

- a) *Homogena polimerizacija*

Polimerizacija u masi primjenjuje se kada je polimer topljiv u vlastitom monomeru (slika 4). Tijekom reakcije prisutni su samo monomer i inicijator te ostali dodaci koji su prisutni u malim količinama (npr. prijenosnik rasta lanca).



Slika 4. Polimerizacija u masi [16]

Pri *polimerizaciji u otopini* osim monomera i inicijatora, u reakcijskoj je smjesi prisutno i otapalo u kojem su dobro topljivi i monomer i nastali polimer. Polimerizacijom u otopini olakšana je kontrola temperature procesa jer se upotrebom otapala vrlo lagano odvodi toplina reakcije, a bez većih poteškoća održava se i homogenost smjese.

b) Heterogena polimerizacija

Heterogena polimerizacija u masi provodi se ako nastali polimer nije topljiv u vlastitom monomeru. U ovom slučaju i kod malih konverzija dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer - monomer pa se ovakav tip polimerizacije naziva i “precipitirajuća” polimerizacija.

Heterogena polimerizacija u otopini provodi se u slučaju kada je monomer topljiv u određenom otapalu, a nastali polimer netopljiv. Prednost ove vrste polimerizacije je vrlo niska viskoznost nastale smjese čime je omogućeno brže miješanje i brži prijenos topline.

Suspenzijska polimerizacija zbiva se u česticama monomera dispergiranim u vodenom mediju, a na završetku reakcije dobiva se suspenzija krutih čestica polimera. Uobičajeni inicijatori su peroksidi ili azo spojevi.

Emulzijska polimerizacija provodi se upotrebom monomera, uz pomoć emulgatora tj. površinski aktivnih tvari koje se nalaze raspršene u vodi u obliku emulzije. Reakcija uspješno teče samo s monomerima relativno slabe topljivosti u vodi i s vodotopljivim radikalskim inicijatorima. Produkt reakcije je koloidna disperzija polimera tzv. lateks (slika 5). Proces karakterizira jednostavno odvođenje topline i velika brzina reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulskih masa.



Slika 5. Lateks u obliku rukavica i jastuka [17, 18]

Polimerizacija u plinskoj fazi primjenjuje se za proizvodnju poliolefina (slika 6) i kopolimera niskotlačnim postupkom. Reakcija se provodi u reaktoru s fluidiziranim česticama vrlo aktivnih inicijatora (obično Ziegler-Natta tipa) na kojima nastaje polimer u obliku praha u reakciji s plinovitim monomerom.

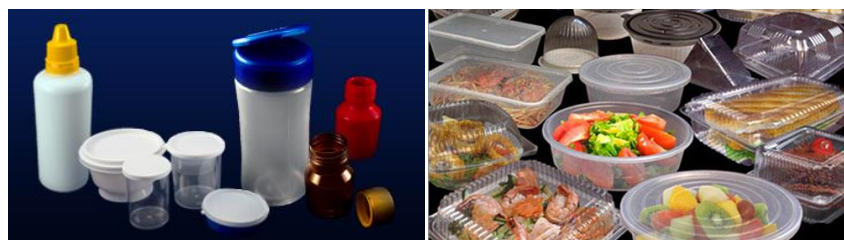


Slika 6. Proizvodi obloženi poliolefin termoskupljajućom folijom za pakiranje [19]

Međupovršinskom polikondenzacijom provode se reakcije stupnjevitih polimerizacija kada ostale metode nisu djelotvorne. Odlikuju se vrlo velikom brzinom reakcije uz nastajanje polimera velikih molekulskih masa. Najpoznatije su međupovršinske polikondenzacije kiselinskih klorida [20].

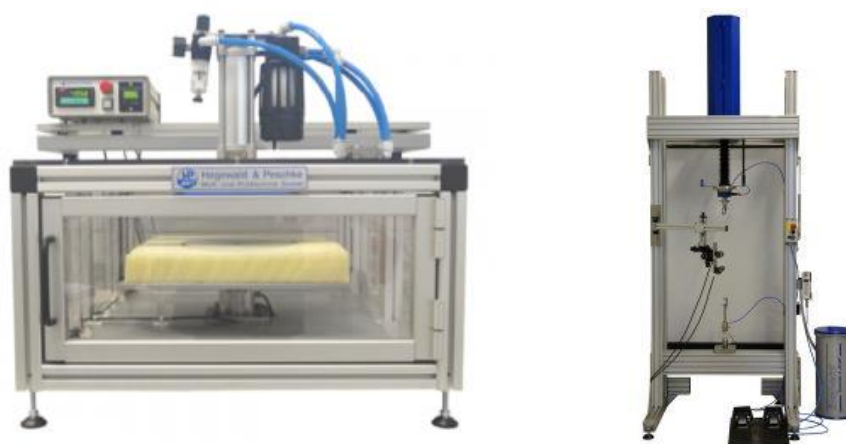
2.3. Ambalažni polimerni materijali

Život suvremenog čovjeka nije moguće zamisliti bez ambalaže tj. pakiranja namirnica i ostalih važnih potrepština (slika 7). Pakiranjem se namirnica štiti od različitih vanjskih utjecaja te se na taj način omogućuje njezina distribucija do potrošača, a da se pritom sačuvaju sva njezina svojstva i zdravstvena ispravnost. Važnost ambalaže je u tome što o njezinoj kvaliteti ovisi i kvaliteta samog proizvoda.



Slika 7. Polimerna ambalaža [19]

Polimerni ambalažni materijali, kao i ostale vrste ambalažnih materijala, imaju i funkciju zaštite proizvoda. Značajnu ulogu imaju u pakiranju hrane te je zbog toga izuzetno važno da udovoljavaju zadanim specifičnim uvjetima. Uslijed primjene, izloženi su mehaničkim naprezanjima, klimatskim utjecajima te insektima i glodavcima. Naročito je važno da posjeduju svojstvo smanjene propusnosti, odnosno permeabilnosti na vlagu, kisik, ugljični dioksid (CO_2), sumporov dioksid (SO_2), čime se produljuje vijek trajanja zapakiranog proizvoda. Na taj se način sprječava onečišćenje proizvoda – kontaminacija, koja potiče razvoj mikroba, a samim time i kvarenje. Druga svojstva koja polimerni ambalažni materijali moraju posjedovati su dobra mehanička svojstva, od kojih su najvažnija savitljivost, elastičnost, žilavost i čvrstoća (slika 8). Postojanost prema svjetlu sprječava razgradnju i oksidaciju ambalaže, ali i proizvoda. Djelovanje svjetla (dnevnog ili umjetnog) na namirnicu uzrokuje kvarenje masti, bjelancevina i razgradnju vitamina. Uslijed povećane propusnosti vlage dolazi do dehidracije, površinskog sušenja proizvoda, ali i iniciranja stvaranja mikroba. Od iznimnog je značaja smanjena propusnost na kisik s obzirom da on djeluje autokatalitički na procese razgradnje. Kisik iz zraka snažno potiče, ali i ubrzava proces degradacije. Može utjecati na razgradnju ambalažnog materijala, ali i proizvoda pri čemu se smanjuje kvaliteta, dugotrajnost i hranjivost namirnica.



Slika 8. Uređaji za ispitivanje polimera [21]

Važno je istaknuti da su, osim povećanih barijernih svojstava, za plastičnu ambalažu često od presudnog značaja toplinska svojstva. S jedne strane, ambalaža štiti proizvod odnosno namirnicu od razlaganja, a s druge strane mora podnositi

veliku temperaturnu razliku kao npr. kod zagrijavanja smrznute hrane. Uslijed promjene temperature dolazi do promjene strukture materijala, pojave kristalnosti, zamućenja, a onda i do promjene svojstva kao što je permeabilnost.

Prednost plastične ambalaže je u tome što se lako oblikuje u različite oblike (slika 9) uz vrlo mali utrošak rada, energije i vremena. Na kraju procesa proizvodnje plastični ambalažni materijali ne zahtijevaju dodatnu površinsku obradu, olakšano je bojanje, vrlo su lagani i cijenom vrlo pristupačni. Izuzetno važno svojstvo je inertnost u dodiru s hranom. Jednako tako je značajno naglasiti kako je moguća proizvodnja vrlo tankih filmova i višeslojno nanošenje filmova na druge materijale što je također, između ostalog, velika prednost polimernih materijala.



Slika 9. Različiti oblici polimernih ambalažnih materijala [22,23]

Za izradu ambalažnih materijala tj. ambalaže najčešće se koriste plastomeri. Oni predstavljaju polimere linearne i razgranate strukture, koji su topljivi pri povišenim temperaturama. Zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu te njihova prerada predstavlja samo promjenu fizičkog stanja. Sastoje se od jednog homogenog polimera ili od polimera koji u strukturi ima dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica i dodataka čija je svrha poboljšanje fizičkih i kemijskih svojstava polimernog materijala.

Zahvaljujući velikoj kemijskoj inertnosti, većina polimera je otporna na djelovanje vanjskih utjecaja u normalnim uvjetima primjene. Ovisno o stupnju dostignutih promjena, polimerni ambalažni materijal može u potpunosti izgubiti funkcionalna svojstva. Kako bi kvaliteta ambalaže, a samim time i kvaliteta proizvoda bila što bolja, potrebno je uzeti u obzir sve aspekte koji bi mogli negativno utjecati na polimerni materijal te na taj način spriječiti bilo kakvu promjenu u strukturi i svojstvu materijala te samog proizvoda [20].

2.4. Metode zbrinjavanja ambalažnog polimernog otpada

Povećanje količine sintetskih polimera dovodi do stvaranja velikih količina čvrstog otpada. Odlaganje upotrijebljenog materijala postaje ozbiljan problem. Za razliku od prirodnih polimera, većina sintetskih makromolekula ne može biti razgrađena od strane mikroorganizama tj. nemoguće ih je uključiti u prirodne, kružne tokove razgradnje. Iako polimeri predstavljaju tek nešto više od 10 % od ukupnog komunalnog otpada, problem dolazi iz spomenute nemogućnosti biodegradacije polimera, mogućnosti onečišćenja vode i tla te ružne slike koju odbačeni polimerni materijal stvara u prirodi. Općenito može se definirati šest kategorija otpada u kojima se mogu pronaći polimerni materijali [24]:

- otpad iz kućanstva i drugih područja, npr. komercijalne djelatnosti
- otpad iz automobilskih dijelova
- otpad od konstrukcijskih materijala (građevinska industrija)
- otpad iz distribucije i krupni industrijski otpad
- otpad iz poljoprivrede
- otpad od električnih uređaja i dijelova

U tablici 1. prikazane su oznake i područja korištenja termoplastičnih, duroplastičnih i elastomernih plastičnih masa [25].

Tablica 1. Oznake i područja korištenja plastičnih masa

Vrste plastičnih masa	Oznaka	Područje korištenja
<i>Termoplastične mase</i>		
Polietilen	PE	Folije, formatizirani predmeti
Polipropilen	PP	Tehnički dijelovi, npr. i automobilske industriji
Poli(vinil-klorid)	PVC	Folije, okviri prozora i vrata, izolacija električnih kablova, vodovodne i kanalizacijske cijevi
Polistiren	PS	Posude za jednokratnu upotrebu, boce
Poliamid	PA	Zupčanici, vlaknasti materijali, kućište el. aparata
<i>Duroplastične mase</i>		
Poliester	UP	Lijevane smole, lakovi, mase za ispunu
Epoksidne smole	EP	Lakovi, lijevane smole, ljepila
Fenolne smole	PF	Izolacijski materijali za električne kablove, lijevane i smole lakova, ljepila za drvo
Poliuretan	PUR	Pjenasti materijali, mase za ispunu, lakovi
<i>Elastomerne plastične mase</i>		
Prirodni kaučuk	NR	Meke i tvrde gume, unutrašnje gume za automobile
Polibutadin	BR	Automobilske gume, izolacijski i obložni materijali
Poliklorpropen	CR	Transportne trake, obloge kablova, zaštitna odijela

U kućnom otpadu najveći udio otpada plastičnih masa od oko 90 % odnosi se na otpade od termoplastičnih masa (ambalažni polimeri) i to od polietilena (PE), polipropilena (PP), polistirena (PS) i polivinil klorida (PVC) (tablica 2). Prema dužini vremenskog korištenja, proizvodi iz plastičnih masa se dijele na kratkotrajne proizvode (period korištenja kraći od 1 godine) i dugotrajne proizvode (period korištenja duži od 1 godine). Udio ovih proizvoda u ukupnoj masi proizvoda od plastičnih masa iznosi [25]:

- kratkotrajni proizvodi do 1 godine 20 %
- dugotrajni proizvodi od 1 do 8 godina 15 %
- dugotrajni proizvodi od 8 do 50 godina 65 %

Tablica 2. Prosječni sadržaj otpada plastičnih masa u kućnom otpadu

Vrste otpada plastičnih masa	Sadržaj u kućnom otpadu, mas. %
Polietilen (PE), polipropilen (PP)	52
Polistiren (PS)	23
Polivinil-klorid (PVC)	14
Ostale vrste	11
Ukupno	100

Kako količina polimernog otpada u čvrstom otpadu iz kućanstva i industrije raste, pojavljuje se potreba za njegovim zbrinjavanjem na što učinkovitiji i za okoliš što manje štetan način. Polimerni otpad uvijek sadrži puno različitih vrsta polimernih materijala koje je teško odvojiti. Otpadne polimerne materijale posebno je važno nastojati zbrinuti jer se polazne komponente za njihovu sintezu dobivaju iz nafte koja je neobnovljiv izvor energije i treba voditi brigu o njezinom racionalnom trošenju. Kod zbrinjavanja polimernog otpada treba odabrati optimalni tretman s najnižim stupnjem rizika za ljudsko zdravlje i okoliš. Zbrinjavanje polimernog otpada uključuje više metoda od kojih je najpoželjnija prevencija i smanjenje nastanka otpada (redukcija). Osim prevencije nastanka otpada javlja se i mogućnost ponovne uporabe proizvoda te njegovo recikliranje. U dvadesetom stoljeću su se metode zbrinjavanja temeljile na prikupljanju, odlaganju otpada ili spaljivanju što se u novije doba sve više nastoji izbjeći.

Čistoća otpada plastičnih masa je osnovna pretpostavka za njihovo efikasno iskorištavanje i dobivanje proizvoda konstantnog kvaliteta. Iz ovog slijedi, da postupci razdvajanja i sortiranja otpada plastičnih masa imaju presudan značaj za njihovo ponovno korištenje.

Optimalni rezultati sortiranja otpada plastičnih masa postižu se postupkom razdvajanja usitnjene polimerne mješavine prema razlici gustoća polimera [25]. Tako se mogu npr. plastične mase iz skupljene mješavine kućnog otpada dobro razdvojiti u komponente poliolefina (PE i PP), polistirena (PS), polivinil-klorida (PVC) i ostatak. Priprema mješavine za sortiranje po ovom postupku može se izvršiti ručnim pedsortiranjem ili drugim postupcima sortiranja. Teoretski proces sortiranja pojedinih vrsta plastičnih masa može se ostvariti ako je razlika njihove gustoće $\rho > 0,02 \text{ g/cm}^3$. Razdvajanje polimernog otpada prema gustoći vrši se na tri načina :

- *postupkom "pliva – tone"* – mokra separacija gdje je fluid posrednik između materijala koji se namjerava odvojiti; pogodan za odvajanje termoplastičnih elastomera od poliolefina
- *sortiranjem u hidrociklonu* – medij razdvajanja je tekućina u kojoj, pod utjecajem centrifugalne sile, dolazi do razdvajanja i taloženja teže frakcije na plaštu centrifuge
- *sortiranjem u centrifugalnom klasifikatoru* – radi na principu centrifugalnog ubrzanja kako bi razdvojio smjesu; medij razdvajanja je zrak








Plastična ambalaža koja se koristi za hranu i pića često je načinjena od različitih vrsta plastike može sadržavati i dodatne materijale te ljepila. Plastične boce izrađuju se najčešće od polietilen tereftalata (PET), a čepovi od PE. Naljepnice na boci izrađuju se od različitih vrsta plastičnih folija (PS, PVC, PP) ili materijala (papir). Svaki od ovih materijala ima različita svojstva i zahtijeva različite metode recikliranja što može postati veći problem u budućnosti, jer će i procesi recikliranja postati složeniji [26].

2.4.1. Recikliranje ambalažnog polimernog otpada

Recikliranje je postupak koji uključuje sakupljanje, izdvajanje, preradu i izradu novih proizvoda iz iskorištenih stvari ili materijala. Vrlo je važno najprije odvojiti otpad prema vrstama otpadnih materijala. Mnoge otpadne materije mogu se ponovo iskoristiti, ako su odvojeno sakupljene. U recikliranje spada sve što se može ponovno

iskoristiti, a da se ne baci. U svijetu postoje centri za reciklažu koji iskorištavaju iskorištene materijale kako bi napravili nove.

Prije recikliranja, plastika se grupira prema međunarodnom identifikacijskom kodu koji je objavljen 1984. godine. Broj unutar simbola za recikliranje (slika 10) označava vrstu pojedinog materijala koji se može biti recikliran.

	PET - poli(etilen-tereftalat)
	PE-HD - polietilen visoke gustoće
	PVC - poli(vinil-klorid)
	PE-LD - polietilen niske gustoće
	PP - polipropilen
	PS - polistiren
	ostali višeslojni (laminarni) materijali

Slika 10. Međunarodni simboli pojedinih vrsta polimernih materijala koji se recikliraju

Prednosti recikliranja plastike su u tome što se preradom korištene plastike smanjuje emisija sumpornog dioksida za trećinu u odnosu na proizvodnju nove plastike, stvara se oko 90 % manje otpada u okoliš i oko 250 % manje ugljičnog dioksida. Nedostatak je taj što je transport plastike jednako skup ili skuplji od dobitaka recikliranja. To znači da oko 250 % manje proizvedenog ugljičnog dioksida ne uzima u obzir ugljični dioksid nastao prilikom transporta i prilikom rada strojeva za recikliranje. Vrijeme razgradnje otpadne plastike veoma je dugo, od 100 od 1000 godina, zato je potrebno plastiku odvojeno sakupljati od ostalog ambalažnog otpada jer se može vrlo uspješno reciklirati. Recikliranje ili oporavak označava ponovnu preradu otpada što ovisi o tipu recikliranja, rezultira dobivanjem energije (spaljivanje otpada), dobivanjem monomera (depolimerizacija) ili dobivanjem polimernih

materijala (ekstruzija u talini). Danas poznate i u praksi primjenjivane metode recikliranja su [24]:

1. mehaničko recikliranje
2. kemijsko recikliranje
3. energetska recikliranje
4. otopinski oporavak
5. biorazgradnja – kompostiranje

Postupci pripreme polimernog otpada za recikliranje

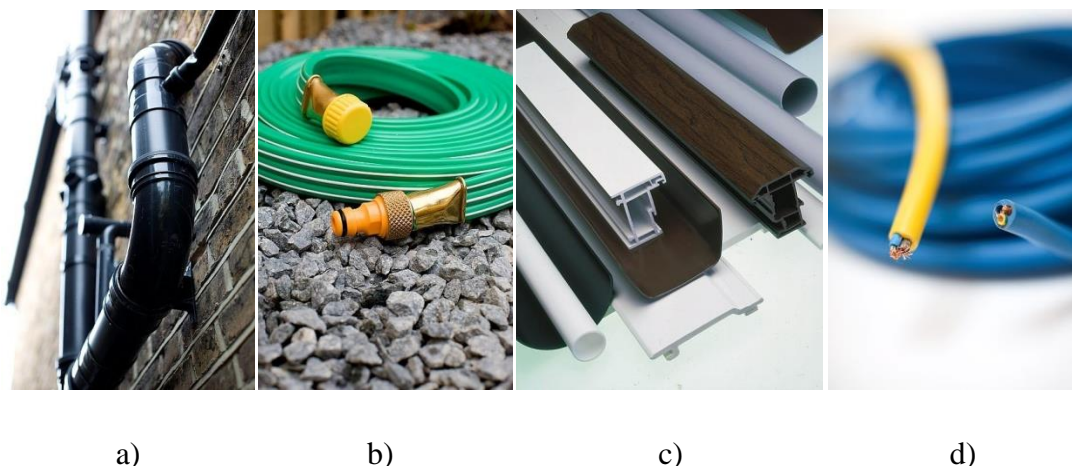
1. *Usitnjavanje* - Provodi se s ciljem smanjenja volumena polimernog otpada čime se olakšava transport i punjenje spremnika u postrojenju za recikliranje. Usitnjavanje plastike potrebno je provesti i prije spaljivanja otpada. Postupak usitnjavanja otpadne plastike, osim smanjenja volumena omogućuje i odstranjivanje ostalih materijala s proizvoda, ukoliko nisu prethodno razdvojeni ili ih je nemoguće odvojiti prethodno provedenim postupcima razdvajanja. Prvo se materijal usitni na veličinu na kojoj plastika i drugi materijal više nisu međusobno povezani. Nakon toga se provodi njihovo sortiranje primjenom struje zraka na principu različite težine čestica pojedinih materijala. Lakše će čestice lebdjeti, a teže ostaju na plohi stola na kojem ih pokretna traka dalje prenosi.

2. *Pranje* - Pranjem se uklanjaju ostaci raznih tvari s polimerne ambalaže: hrana i piće, ljepila, papir, zemlja itd. Pranje se provodi u velikim spremnicima opremljenim dovodom i odvodom vode, kao i posebnim nastavcima (npr. sita različitih promjera očica koja odvajaju različite nečistoće ili su skupljači pjene koji se uklanjaju s površine). Ovisno o tipu plastike koji se reciklira, postoje i posebni procesi pranja, uz dodatak određenih kemikalija i pri točno određenoj temperaturi.

3. *Sušenje* - Nakon pranja slijedi sušenje. Kod procesa sušenja vrlo je važno pažljivo odabrati temperaturu, ovisno o tipu polimernog materijala čije se recikliranje provodi, da bi se izbjegla njegova degradacija [24].

3. POLI(VINIL-KLORID), PVC

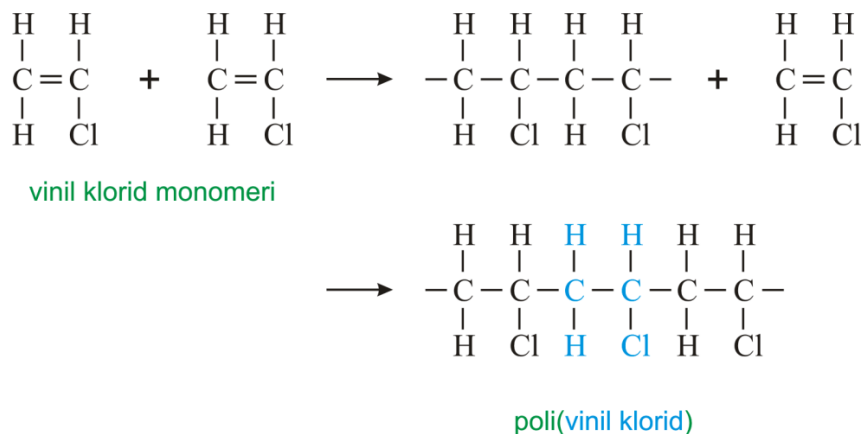
Poli(vinil-klorid) je dugolančani polimer koji se proizvodi slobodno radikalnom polimerizacijom monomera vinil klorida. Ima široko područje primjene od dugoročnih građevinskih aplikacija kao što su vodovodne cijevi (slika 11), do kratkoročnih pakiranja hrane. Radi prisutnosti klora, visoko je polarni polimer, što omogućuje inkorporiranje mnogih aditiva u njegovu strukturu čime se osigurava širok raspon fizičkih svojstava [27].



Slika 11. Primjena PVC-a a) PVC vodovodne cijevi; b) vrtno crijevo; c) prozorski okviri; d) elektronički kabeli izolirani PVC-om [28]

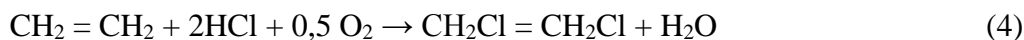
3.1. Postupci dobivanja i svojstva PVC-a

Poli(vinil-klorid) dobiva se polimerizacijom monomera vinil klorida (VC) koja je prikazana na slici 12 molekularnim strukturama tvari.



Slika 12. Polimerizacija vinil klorida u poli(vinil-klorid) [29]

Vinil klorid se dobiva iz etilena dvostupanjskim procesom. Prvi stupanj, sinteza etilen-diklorida, može se ostvariti izravnim kloriranjem etilena klorom ili oksikloriranjem etilena kloridnom kiselinom.



Drugi je stupanj kreiranje etilen-diklorida do vinil-klorida.

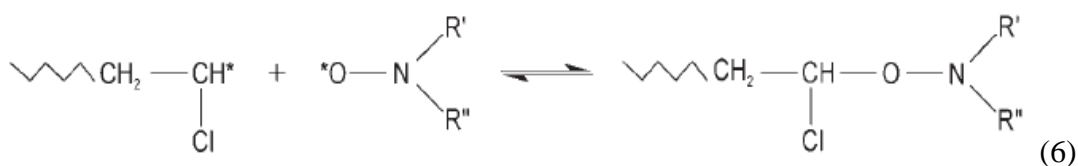


Nusprodukt kreiranja, kloridna kiselina, vraća se u proces oksikloriranja. Vinil klorid je plin pri sobnoj temperaturi i normalnom tlaku te se ukapljuje prije transporta do proizvođača PVC-a. Idealna rješenja su cjelovito, integrirano postrojenje, počevši od etilena i klora (iz NaCl), preko VC-a do PVC-a, iako se u svijetu proizvodnja ostvaruje različitim razinama integracije.

Polimerizacija vinil klorida

Polimerizacija vinil-klorida u PVC zbiva se slobodno-radikalnim procesima u suspenziji, emulziji ili u masi. Slobodno radikalna polimerizacija VC-a strogo je određena prijenosom rasta lanca na monomer. Zbog toga je molekulska masa polimera neovisna o koncentraciji inicijatora, a kontrolirana je uglavnom temperaturom procesa. Stoga su, radi bolje kontrole procesa polimerizacije, obavljena mnogobrojna istraživanja polimerizacije VC-a ionskim inicijatorima te metalnim, Zieglerovim ili metalocenskim katalizatorima, ali nisu rezultirala sintezom tehnički korisnog polimerizata.

Noviji put utjecanja na polimerizacijski proces je slobodno radikalna polimerizacija kontrolirana stabilnim nitroksil-radikalom koji se dodaje na početku ili tijekom polimerizacije zajedno s uobičajenim slobodno radikalnim inicijatorom polimerizacije i koji, kao mirujući (neaktivni) radikal, čini krajnju skupinu lanca.



To ograničava broj stupnjeva prijenosa rasta lanca na monomer te rezultira višom molekulskom masom i užom raspodjelom molekulskih masa, a molekulska masa nije uvjetovana temperaturom polimerizacije. Proces je također pogodan za stvaranje nove strukture PVC lanca tipa blok i cijepljenoga kopolimera, koja se ne može postići standardnim slobodno radikalnim procesima. Takvi strukturno novi polimeri mogu biti kompatibilizatori nemješljivih PVC mješavina i mogu poboljšati svojstva PVC materijala na njegovu putu od masovnoga do konstrukcijskoga plastičnog materijala.

Svojstva polivinil-klorida

Prosječna molekulska težina i raspodjela atoma u molekuli utječu na svojstva PVC-a. Komercijalni PVC polimeri su amorfni, ali također imaju i kristalnu fazu koja čini oko 10 % matriksa. Temperatura faze ostakljenja kreće se od 70 do 80 °C. Čisti PVC nije naročito koristan zbog niske temperaturne stabilnosti i brzine raspadanja kod prerade na temperaturama uglavnom iznad 160 °C. Stoga se PVC smola miješa sa drugim tvarima i prerađuje pod utjecajem temperature (najčešće u rasponu 140-180 °C) i tlaka složenim postupkom kako bi se formirale male granule ili kocke. Korištenjem raznih aditiva, može se formirati tvrd i krut PVC, poznatiji kao neplastificirani PVC (PVC-U). S druge strane, dodavanjem plastifikatora nastaje meki i fleksibilan materijal, plastificirani PVC (PVC-P). Općenito, PVC može biti proziran, neproziran, ili dodavanjem pigmenata i boja, bijeli, crni ili obojani [27].

Temeljni principi stabilizacije PVC-a prema temperaturi i svjetlu razvijeni su između 1930. i 1950. godine i od tada do današnjih dana kao stabilizatori koriste se olovne soli, dialkilkositreni sapuni te sinergističke kombinacije Ba, Cd, Ca i Zn sapuna. Jedan od najvažnijih zadataka PVC industrije je pronalaženje djelotvornijih, manje toksičnih i okolišno prijateljskih stabilizirajućih sustava. Olovo, usprkos svim raspravama o njegovoj toksičnosti, i dalje je najviše upotrebljavan PVC stabilizator [30]. Dodavanjem i miješanjem modificiranog cinkovog oksida sa poli(vinil-kloridom) povećava se UV zaštitno svojstvo polimera PVC-a [31].

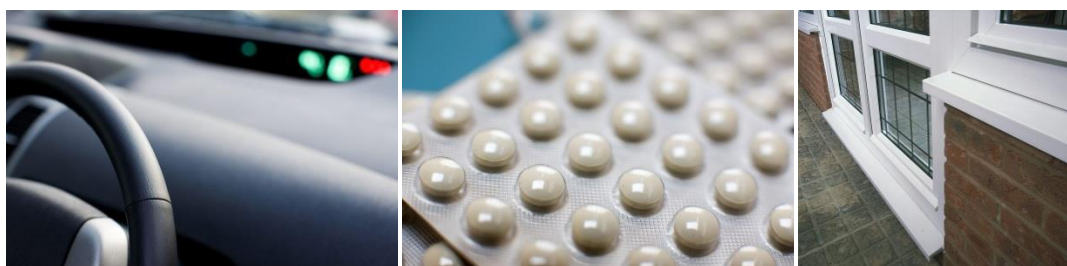
Potrošnja olovnih stabilizatora smanjena je u pet godina (od 2000. do 2004.) 16,7 %, što znači da je godinu dana prije dostignuto smanjenje njegove potrošnje od 15 %, planirano za kraj 2005. godine [27]. Prodaja kadmijevih stabilizatora u Europskoj zajednici zabranjena je od 2001. Potrošnja prijateljskih za okoliš Ca/Zn

organskih stabilizatora u sustavu s organskim ko-stabilizatorima (poliolima ili epoksidiranim uljima) udvostručena je u razdoblju od 2000 do 2005. godine.

Aktualnost u razvoju stabilizatora su netoksični nemetalni organski spojevi. Još 30-ih godina 20. stoljeća za PVC stabilizatore bile su predložene neke organske baze, kao urea, alifatski amini te derivati indola i tio-uree, ali su vrlo brzo supstituirani spomenutim, mnogo djelotvornijim metalnim stabilizatorima. U novije vrijeme, iz razloga zaštite okoliša, ponovno raste interes za organske stabilizatore, primjerice uracile, aminokrotonate, dihidropiridine i sl. [30].

3.2. Namjena PVC-a

PVC je zbog svoje velike mogućnosti primjene, jedinstvenih svojstava, široke dostupnosti i niske cijene drugi najproizvođeniji sintetski polimer, odmah iza polietilena [32]. Glavna podjela PVC-a prema svojstvima materijala na koje utječu aditivi je na kruti i fleksibilni PVC. Kruti PVC pretežno se koristi kao ambalažni materijal za hranu, za izradu farmaceutskih i medicinskih proizvoda [31]. Različite vrste cijevi za vodu i tekućine, kutije oko utičnica, i razni dijelovi za automobile (slika 13) izrađeni od PVC-a su također u širokoj primjeni [32].



Slika 13. Primjena krutog PVC-a u automobilima, farmaciji i kućanstvu [28]

Od fleksibilnog PVC-a se rade zaštite za bazene, potplate i gornjišta cipela, krovne obloge, brtve za hladnjake, odjeća (slika 14) i drugo [32]. Kada se primjenjuje za pakiranje, također ima i izvrsnu rastezljivost u fleksibilnoj formi pa ga se najčešće može susresti u domaćinstvima u obliku prozirne folije za omatanje i zaštitu hrane [31]. Takve folije imaju dobar prijenos kisika i vodene pare, održavajući boju crvenog mesa dulje na policama trgovina. PVC folije imaju izvrsna organoleptička svojstva zbog čega ne utječu na okus zapakirane hrane. Lagane se u usporedbi sa staklom te manjih emisija u procesu transporta zbog redukcije težine.

Korisno svojstvo PVC folija je visoka prozirnost koja omogućuje vrlo dobru vidljivost zapakiranih proizvoda. Tvrdoća, dobra prozirnost i otpornost na ulja i druge materije čine PVC prikladnim za izradu puhanjem oblikovanih boca za čuvanje raznih proizvoda sa složenim oblicima, kao što su ručke na bocama.



Slika 14. Fleksibilni PVC u obliku folije za zaštitu hrane, kišobrana i potplata čizme [28]

Brojne zatvorene posude, kao što su limenke, mogu se prekriti adhezivnim ili brtvenim materijalom baziranim na PVC-u koji se naziva plastisol. Plastisoli su tekućine na sobnoj temperaturi koje se izliju na spremnik ili posudu te zapeku kako bi stvorile meki gumenasti sloj zaštite. Glavni razlog ovog načina prekrivanja pakiranja je osiguravanje adhezivne površine i nepropusnost zraka. Primjenjuje se kod unutarnjih površina zatvarača gdje je potrebno provesti sigurno zatvaranje vijkom. Također, kada se plastisolu doda otapalo, nastaje organosol. PVC organosoli koriste se kod metalnih pakiranja kao premaz, za spojeve na limenkama i područje oko poklopca [27].

Od poli(vinil-klorida) rade se i prozori, vrata, vanjski je izolator za električne i telekomunikacijske kablove zato što ne podržava gorenje, nezamjenjiv je u medicini za vrećice za spremanje krvi (slika 15), fleksibilne kablove za katetere te kirurške rukavice [31].

Fizička svojstva PVC-a čine ga izvrsnim materijalom za zaštitnu odjeću u vanjskom prostoru. Već dugi niz godina se od PVC-a izrađuje dječja odjeća za kišu, ali i zaštitna radna odjeća koja prolazi mnogo strože testove na vodootpornost.



a)

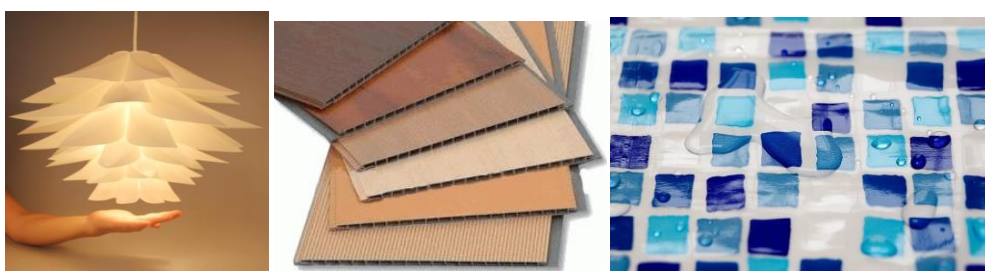
b)

c)

Slika 15. a) Izolacijski kabel; b) vrećica za spremanje krvi; c) fleksibilni kabel [28]

S druge strane, PVC je odigrao važnu ulogu u dizajnu odjeće od 1960-ih godina do danas pa se često vidi na modnim pistama kao jedan od najmodernijih materijala. Ujedno, koristi se i za prekrivanje, premazivanje i dijelove sportske opreme i odjeće. Koristi se u sportovima kao što su nogomet i ragbi za zaštitne ograde, krovne i zidne obloge na stadionima, u golfu kao jedan od materijala koji čini loptice i u jedrenju kao pogodan strukturni materijal. Tvrdća i trajnost čine PVC odličnim materijalom za izradu modnih i putnih torbi.

I kruti i fleksibilni PVC su dobro iskoristivi u modernom dizajnu namještaja. Kruti PVC se koristi za izradu sjenila lampi, ručke i panele, dok se fleksibilni koristi za oblaganje, podove, sofe na napuhavanje te stolice na napuhavanje. Kuhinjski i kupaonski namještaj se često štiti tankim slojem PVC-a protiv štetnog utjecaja vode na njegovu kvalitetu i vijek (slika 16).



a)

b)

c)

Slika 16. a) PVC sjenilo lampe; b) PVC zidna obloga; c) sloj PVC-a na podnoj oblozi [28]

PVC je materijal koji se najčešće koristi u izradi kreditnih, debitnih i telefonskih kartica. Tvrd je, fleksibilan, trajan, povoljan za proizvodnju i lako ga je utisnuti toplinom [28].

Za proizvodnju i prijevoz PVC-a je potrebno manje goriva nego za ostale ambalažne materijale kao što su metal ili staklo, a i bolje štiti proizvode od širenja neželjenih bakterija tijekom proizvodnje, distribucije i izlaganja, pogotovo u obliku prozirne folije. Zbog tih razloga kao i odlične izolacije od prodora vode i kisika, PVC sprječava nastanak nepotrebnog otpada i produljuje vijek trajanja hrane.

Više od 500 000 tona PVC-a svake se godine koristi u Europi u ambalažne svrhe. Glavna područja primjene ambalažnog PVC-a su: tvrda folija (oko 60 %), fleksibilna folija kao što je prozirna folija (1 %) i zatvarači (3 %) [31].

3.3. Recikliranje PVC-a i zakonska regulativa

Glavni ciljevi recikliranja polimernog otpada kao načina zbrinjavanja su: smanjivanje upotrebe prirodnih resursa, smanjivanje količine otpada, ekonomska dobit i u konačnici zaštita okoliša. Ako je potrošnja resursa pri recikliranju otpadnih materijala veća od one za primarnu proizvodnju, tada recikliranje nema ni ekološko ni gospodarsko opravdanje [32].

Pošto su polimeri dugotrajni materijali koji se mogu ponovno koristiti u proizvodnji, a nemaju veliku kalorijsku moć kao drugi materijali pogodni za spaljivanje, najisplativiji način oporabe PVC-a je razdvajanje flotacijskim taloženjem u vodi jer se tako najbolje razdvajaju poliolefini i termoplastični elastomeri [33]. Ostale metode separacije PVC-a od polimera ili drugih tvari koje se najčešće koriste su centrifugalno odvajanje, ručno odvajanje i postupak pranja PVC naljepnica s ambalaže.

Separacija PVC-a i najlona od polistirena se provodi naprednim centrifugalnim odvajanjem ili hidrociklonom uz odabir dobrog medija za odvajanje. Hidrociklon radi na principu centrifugalnog ubrzanja kako bi razdvojio smjesu polimera i kontaminiranih čestica (slika 17). Iz onečišćenih polimera mogu se dobiti tokovi otpada visoke čistoće korištenjem kaskadno povezanih hidrociklona. Napredni oblik hidrociklona naziva se censor sustav i može razlikovati plastike po gustoći do 0,005 g/cm³, a rutinska izvođenja mogu se izvoditi razlikama do 0,05 g/cm³ [32].



Slika 17. Prikaz principa rada hidrociklona i hidrociklona za razdvajanje smjesa s polimerima [34]

Ručno odvajanje se zasniva na principu vizualne identifikacije otisnutog broja na ambalaži te na osnovi nijansi i različitih obojenja. Tako se PVC boce uz otisnuti broj vizualno razlikuju od PET boca u mnogim karakteristikama kao što je plavkasta nijansa, vidljiv horizontalni „polumjesec“ na dnu boce prilikom stiskanja, bjelkasta područja kod drobljenja [14]. Ručno razdvajanje se poboljšava pri različitim uvjetima osvjetljenja. UV svjetlost može poboljšati razliku između PVC i PET boca. Za već korišteni polimer, ručno razdvajanje je laboratorijski zahtjevno i neefikasno. Povećanjem laboratorijskih troškova, ručno razdvajanje ekonomski je nepovoljno.

Postupkom pranja uklanjaju se naljepnice od polimera koje, osim od papira, mogu biti i od polimera (PE, PVC) budući da sadrže tintu i pigmente koji mogu sadržavati teške metale. Postupak pranja, osim što uklanja zaostale nečistoće od upotrebe, koristi se i kao postupak razdvajanja polimera, na principu različitih gustoća. Osim uklanjanja nečistoća, pranjem se uklanjaju i ljepljivosti čiji je glavni sastojak polimer koji je u pravilu teško topljiv [32].

Tehnologija recikliranja PVC prozora se odvija tako da se stari prozori i ostaci profila grubo melju u drobilici. Grubo samljeveni materijal (oko 20 mm u promjeru) potom se prerađuje u granule u mlinu za rezanje i prolazi kroz razne procese odvajanja i pročišćavanja kako bi se povećao udio PVC-a u smjesi. Može se reciklirati najmanje sedam puta bez ikakvog utjecaja na kvalitetu ili otpornost na vremenske utjecaje [35].

Zakonska regulativa u Republici Hrvatskoj

Europska komisija je 26.7.2000. godine usvojila Zeleni dokument (*eng. Green Paper*) o okolišnim problemima PVC-a [36]. Dokument predstavlja i objašnjava niz problema vezanih uz PVC i njegov utjecaj na okoliš: industrija PVC-a i njezini produkti, aditivi (posebno živa, kadmij, ftalati) te gospodarenje PVC otpadom (posebno recikliranje, spaljivanje i odlaganje). Zeleni dokument je znanstveno osnovan i u njega su uključeni i aspekti ljudskog zdravlja.

Jedinica lokalne samouprave dužna je na svom području izvršiti obavezu odvojenog prikupljanja problematičnog otpada, otpadnog papira, metala, stakla, plastike i tekstila te krupnog (glomaznog) komunalnog otpada na način da osigura:

- a) funkcioniranje jednog ili više reciklažnih dvorišta, odnosno mobilne jedinice na svom području,
- b) postavljanje odgovarajućeg broja i vrsta spremnika za odvojeno sakupljanje problematičnog otpada, otpadnog papira, metala, stakla, plastike i tekstila, koji nisu obuhvaćeni sustavom gospodarenja posebnom kategorijom otpada, na javnoj površini,
- c) obavješćavanje kućanstava o lokaciji i izmjeni lokacije reciklažnog dvorišta, mobilne jedinice i spremnika za odvojeno sakupljanje problematičnog otpada, otpadnog papira, metala, stakla, plastike i tekstila i
- d) uslugu prijevoza krupnog (glomaznog) komunalnog otpada na zahtjev korisnika usluge [37].

Prema važećem Zakonu o održivom gospodarenju otpadom NN94/2013 [38] obveze pripreme za ponovnu uporabu, recikliranje i oporabu, sljedeće stavke se tiču recikliranja na području Republike Hrvatske:

(1) Do 1. siječnja 2020. Republika Hrvatska će putem nadležnih tijela osigurati pripremu za ponovnu uporabu i recikliranje sljedećih otpadnih materijala: papir, metal, plastika i staklo iz kućanstva, a po mogućnosti i iz drugih izvora ako su ti tokovi otpada slični otpadu iz kućanstva, u minimalnom udjelu od 50 % mase otpada.

(2) Do 1. siječnja 2020. Republika Hrvatska će putem nadležnih tijela osigurati pripremu za ponovnu uporabu, recikliranje i druge načine

materijalne oporabe, uključujući postupke zatrpavanja i nasipavanja, u kojima se otpad koristi kao zamjena za druge materijale, neopasnog građevnog otpada, isključujući materijal iz prirode utvrđen ključnim brojem 17 05 04 – zemlja i kamenje koji nisu navedeni pod 17 05 03, u minimalnom udjelu od 70 % mase otpada [38].

Nacionalni ciljevi gospodarenja otpadnom ambalažom, u koju spada i PVC ambalaža, u Republici Hrvatskoj obuhvaćaju odvojeno sakupljanje i uporabu materijalno ili energetske minimalno 60 % ukupne mase otpadne ambalaže nastale na području RH, reciklaža najmanje 55 % pa do najviše 80 % ukupne mase otpadne ambalaže namijenjene materijalnoj uporabi i postizanje minimalne stope recikliranja ambalažnih materijala sadržanih u otpadnoj ambalaži, i to 22,5 % mase za plastiku, računajući isključivo materijal koji je recikliran natrag u plastiku [39].

4. ZAKLJUČAK

Polimeri, kao i polimerni materijali, zastupljeni su u svim područjima ljudske djelatnosti, stoga je razvoj i poboljšanje njihovih svojstava od velike važnosti. Poli(vinil-klorid) je sintetski polimer, termoplastični elastomer, koji je, zbog velike mogućnosti primjene, jedinstvenih svojstava, široke dostupnosti i niske cijene, drugi najproizvođeniji sintetski polimer, odmah iza polietilena. Za proizvodnju i prijevoz PVC-a potrebno je manje goriva nego za ostale ambalažne materijale kao što su metal ili staklo, a i bolje štiti proizvode od širenja neželjenih bakterija tijekom proizvodnje, distribucije i izlaganja, pogotovo u obliku prozirne folije.

Jedan od najvažnijih zadataka PVC industrije je pronalaženje djelotvornijih, manje toksičnih i okolišno prijateljskih stabilizirajućih sustava. Olovo, usprkos svim raspravama o njenoj toksičnosti, i dalje je najviše upotrebljavan PVC stabilizator. Metode separacije PVC-a od polimera ili drugih tvari koje se najčešće koriste su flotacijsko taloženje u vodi, centrifugalno odvajanje te ručno odvajanje.

Glavni ciljevi recikliranja polimernog otpada kao načina zbrinjavanja su smanjivanje upotrebe prirodnih resursa, smanjivanje količine otpada, ekonomska dobit i u konačnici zaštita okoliša. Ako je potrošnja resursa pri recikliranju otpadnih materijala veća od one za primarnu proizvodnju, tada recikliranje nema ni ekološko ni gospodarsko opravdanje.

Nacionalni ciljevi gospodarenja otpadnom ambalažom, u koju spada i PVC ambalaža, u Republici Hrvatskoj obuhvaćaju odvojeno sakupljanje i uporabu materijalno ili energetski minimalno 60 % od ukupne mase otpadne ambalaže nastale na području RH, reciklaža najmanje 55 % pa do najviše 80 % od ukupne mase otpadne ambalaže namijenjene materijalnoj uporabi.

5. LITERATURA

- [1] Hrnjak Murgić Z.; Ptiček Siročić A. *Karakterizacija materijala*. Interna skripta. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2007.
- [2] Klarić I. *Karakterizacija polimera*. Interna skripta. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet. 2007.
- [3] Omazić M. *Sinteza i karakterizacija biopolimera kazein*. Diplomski rad. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2013.
- [4] Dostupno na: <http://www.heddels.com/wp-content/uploads/2011/06/CellulosicFibers.jpg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [5] Dostupno na: <http://dmde.ba/wp-content/uploads/2015/03/hrana4.jpg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [6] Dostupno na: <http://body.ba/pictures/article/240x240/casein-proteinski-prah-240x240.jpg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [7] Dostupno na: <http://s1.thingpic.com/images/bM/3Q5atqvu94UqBp7maz1jyv38.jpeg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [8] *Polimerni materijali*. Dostupno na: <https://www.scribd.com/document/69615583/POLIMERNI-MATERIJALI>. Datum pristupa: 19.03.2017.
- [9] Dostupno na: <http://www.lorencic.hr/0cache/7977f3d01cbba4f25bb4829f5ed13c90.jpg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [10] Dostupno na: <http://ba.gwcfrrp.com/carbon-fiber-fabric/> Datum pristupa: 01.06.2017
- [11] Dostupno na: <https://img.tradeindia.com/fp/1/764/095.jpg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [12] Dostupno na: <https://www.aol.com/article/news/2017/05/19/puffy-planet-as-dense-as-styrofoam/22099235/> Datum pristupa: 01.06.2017

- [13] Dostupno na:
http://www.avcsl.com/media/catalog/product/cache/1/image/5e06319eda06f020e43594a9c230972d/i/m/img_9523.jpg Datum pristupa: 01.06.2017
- [14] Hrnjak-Murđić Z. *Gospodarenje polimernim otpadom*. Sveučilišni priručnik. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2016.
- [15] Kovačić T. *Struktura i svojstva polimera*. Interna skripta. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet. 2010.
- [16] Dostupno na: <http://www.kprblog.in/cse/sem1/techniques-polymerization/>
Datum pristupa: 01.06.2017.
- [17] Dostupno na: <https://www.zavas.hr/slike/100108/1.jpg> Datum pristupa:
01.06.2017.
- [18] Dostupno na: <http://www.nestorwool.com/images/latex.jpg> Datum pristupa:
01.06.2017.
- [19] Dostupno na: <http://www.costfa0904.eu> Datum pristupa: 01.06.2017
- [20] Azapagić A.; Emsley A.; Hamerton I. *Polymers, the Environment and Sustainable Development*. London. John Wiley & Sons. 2003
- [21] Dostupno na: <http://www.ispitivanje.com/polimeri/> Datum pristupa: 01.06.2017
- [22] Dostupno na: <https://4.imimg.com/data4/MQ/EH/MY-11327596/hm-coloured-poly-bags-250x250.jpg> Datum pristupa: 01.06.2017
- [23] Dostupno na: <http://tit.si/plastika-in-njeno-pridobivanje/> Datum pristupa:
01.06.2017
- [24] Ptiček Siročić A. *Recikliranje i zbrinjavanje otpada*. Interna skripta. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. 2012.
- [25] Sredojević J. *Problematika i postupci reciklaže otpada plastičnih masa*. Neum: Peti znanstveno-stručni skup na međunarodnoj razini-Kvalitet. 2007.
- [26] Bio Intelligence Service. *Plastic waste in the environment*. Pariz: Revised and final report, European Commission, DG ENV. 2011.

- [27] Leadbitter J. *Packaging Materials, Polyvinyl Chloride (PVC) for Food Packaging Applications*. Washington, DC, USA: International Life Sciences International. 2003.
- [28] *PVC in consumer goods*. Dostupno na:
<http://www.pvc.org/en/p/pvc-in-consumer-goods> Datum pristupa: 20.05.2017.
- [29] Dostupno na: <http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=polivinil+klorid>
Datum pristupa: 01.06.2017
- [30] Kovačić T., Andričić B. *Suspenzijski poli(vinil-klorid) i rizici njegove proizvodnje*. Polimeri. 2005. 26(3), 128-132
- [31] Hrnjak Murgić Z. i sur. *Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging*. Milton Keynes: Smithers Pira Technology Ltd, 2015. ch.2.7
- [32] Carraher C. E. *Giant Molecules*. London. John Wiley & Sons. 2003. ch. 6.13
- [33] Hrnjak – Murgić Z. *Zbrinjavanje polimernog otpada*. Interna skripta. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [34] Dostupno na: <http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tkt/polimertechnika-alapjai/ch16s03.html> Datum pristupa: 01.06.2017
- [35] Inoutic. *Recikliranje platike i PVC prozorskih profila*. Dostupno na:
<http://www.inoutic.hr/hr/savjeti-za-kupovinu-prozora/okolina/recikliranje-plastike/recikliranje-plastike.html> Datum pristupa: 02.04.2017.
- [36] *Public Hearing on PVC*. Dostupno na:
http://ec.europa.eu/environment/waste/pvc/public_hearing/index.htm
Datum pristupa: 20.05.2017.
- [37] Ministarstvo zaštite okoliša i prirode. *Odvajanje otpada*. Dostupno na:
<http://www.mzoip.hr/hr/otpad/odvajanje-otpada.html> Datum pristupa: 02.04.2017.
- [38] *Zakon o održivom gospodarenju otpadom*. Narodne novine. 2013. Broj 2123. [22.07.2013.]
- [39] Anić Vučinić A. *Osnove gospodarenja otpadom*. Interna skripta. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet Varaždin. 2016.

6. POPIS SLIKA

Slika 1. Prirodni polimeri: a) celuloza; b) škrob; c) kazein; d) kaučuk

Slika 2. Anorganska vlakna a) staklena; b) ugljična; c) aluminijska

Slika 3. Pjenila a) stiropor; b) spužva

Slika 4. Polimerizacija u masi

Slika 5. Lateks u obliku rukavica i jastuka

Slika 6. Proizvodi obloženi poliolefin termoskupljajućom folijom za pakiranje

Slika 7. Polimerna ambalaža

Slika 8. Uređaji za ispitivanje polimera

Slika 9. Različiti oblici polimernih ambalažnih materijala

Slika 10. Međunarodni simboli pojedinih vrsta polimernih materijala koji se recikliraju

Slika 11. Primjena PVC-a a) PVC vodovodne cijevi; b) vrtno crijevo; c) prozorski okviri; d) elektronički kabeli izolirani PVC-om

Slika 12. Polimerizacija vinil klorida u poli(vinil-klorid)

Slika 13. Primjena krutog PVC-a u automobilima, farmaciji i kućanstvu

Slika 14. Fleksibilni PVC u obliku folije za zaštitu hrane, kišobrana i potplata čizme

Slika 15. a) Izolacijski kabel; b) vrećica za spremanje krvi; c) fleksibilni kabel

Slika 16. a) PVC sjenilo lampe; b) PVC zidna obloga; c) sloj PVC-a na podnoj oblozi

Slika 17. Prikaz principa rada hidrociklona i hidrociklona za razdvajanje smjesa s polimerima

7. POPIS TABLICA

Tablica 1. Oznake i područja korištenja plastičnih masa

Tablica 2. Prosječni sadržaj otpada plastičnih masa u kućnom otpadu